中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection

富镍导电涂层在模拟海水中的耐蚀性能研究

张心华[1]，周仲康[1]，张兵[2]，闫爱军[2]，廖强强[*3]，刘松慧[3]，葛红花[3]

(1. 国网安徽省电力公司电力科学研究院，合肥 230601; 2. 国网陕西省电力公司电力科学研究院，西安 710054; 3. 上海电力学院 上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090)

摘 要：在高黏度的丙烯酸树脂中加入镍粉、消泡剂及其它助剂制备出具有导电功能的防腐涂料并涂覆在作为船舶材料的 20#碳钢上。通过测试涂层的表面接触电阻来表征涂层的导电性，研究发现镍粉含量越高，涂层的导电性越好。用电化学阻抗谱研究了不同镍粉含量的导电涂层在模拟海水中的耐蚀性，并用扫描电镜(SEM)观察了浸泡 90d 后涂层的表面形貌。研究发现，随浸泡时间的延长，镍粉的含量越高，涂层的容抗弧、阻抗、相位角、$|Z|_{0.05}$越小；且下降的越快；从 Tafel 极化曲线可知，镍粉含量越高，涂层的腐蚀电流越大；从涂层表面的 SEM 可知，镍粉含量越高，涂层表面腐蚀越严重。在所研究的体系中，镍粉的含量约在 20%(质量分数)时，具有较好的导电性能和耐蚀性能。

关键词：导电涂料； 镍粉； 导电性； 耐蚀性

中图分类号：TQ630   文献标识码：A   文章编号：

Anti-corrosion Performance of Nickel-rich Conductive Coatings in the Simulated Seawater Solutions

Zhang Xinhua[1], Zhou Zhongkang[1], Zhang Bing[2], Yan Aijun[2], Liao Qiangqiang*[3], Liu Songhui[3], Ge Honghua[3]

(1. State Grid Anhui Electric Power Company Electric Power Research Institute, Hefei 230601, China;

2. State Grid ShanXi Electric Power Company Electric Power Research Institute, Xi'an710054, China;

3. Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090)

Abstract: The conductive and anti-corrosive coatings were prepared by adding nickel powder, defoamer and other additives to the acrylic resin with high viscosity, and then applied on the 20# carbon steel used as warship structure material. The electrical conductivity of the coatings is characterized by testing their surface contact resistance, as finding that an increase of the nickel powder content might increase the electrical conductivity of the coatings. The anti-corrosive performance of the coatings with different nickel powder content in the simulated seawater solutions was analyzed using electrochemical impedance spectroscopy, and their surface morphologies were observed by Scanning Electron Microscopy after immersing 90 days. As finding, as long as the immersion time, the more of the mass concentration of nickel powder, the lower of the Capacitive reactance arc, the impedance, the Phase Angle, $|Z|_{0.05}$ of the coatings; during the immersion time, the more of the mass concentration of nickel powder, the faster decline of the Capacitive reactance arc, the impedance, the Phase Angle, $|Z|_{0.05}$ of the coatings. According to Tafel polarization, the more of the mass concentration of nickel powder, the greater of the corrosion current of coatings. According to the SEM of the coatings, the more of the mass concentration of nickel powder, the more serious corrosive of the coating surface. The results indicate that the more the mass concentration of nickel powder, the better the electrical conductivity of the coating, but the lower of the viscosity and the worse of the corrosion resistance. It has better electrical conductivity and anti-corrosion performance in

the system researched when the mass concentration of nickel powder is about 20%.

Key Words: conductive coating; nickel powder; electrical conductivity; anti-corrosion performance

1 前言

施加涂层是目前在各个行业广泛应用的金属材料防腐方法，其中应用最多的是有机涂层。有机涂层防腐的主要机制是阻隔作用，阻碍侵蚀性粒子、水、氧以及其他有害物质与金属接触。此外，很多涂层通过在颜、填料中加入缓蚀性物质或牺牲阳极型的物质能够进一步提高耐蚀性。有机涂层与金属之间良好的粘合力有利于其对金属的防腐作用。

涂装于船舶内外各部位、以延长船舶使用寿命和满足船舶的特殊要求的各种涂料统称为船舶涂料。由于使用环境特殊，因此应具备以下的特性：

①船舶的庞大结构使其必须能在常温下干燥。需要加热烘干的涂料不适合作为船舶涂料。

②船舶涂料的施工面积大，因此涂料应适合于高压无气喷涂作业。

③船舶的某些区域施工比较困难，因此希望一次涂装能达到较高的厚度，往往需要厚膜型涂料。

④船舶的水下部位往往需要阴极保护，因此，用于船体水下部位的涂料需要有较好的耐电位性和耐碱性。

舰船结构材料构成了海军装备完整性和先进性的基础，是舰船装备发展的主体材料，直接影响海军整个系统的运行、维护和安全。舰船船体结构用材料主要是船体结构钢、铝合金和钛合金。船体结构钢作为船体结构材料，必须具有足够的强度和韧性、良好的工艺性及耐海水腐蚀性能。

开发出兼具耐蚀性能和导电功能的船舶涂料将为船舶材料的腐蚀问题提供新的解决途径[1~3]。目前，国内外研究较多的导电涂料有银系、铜系、镍系和炭系等[4~6]。镍系导电填料由于具有价格适中，导电效果较好，化学稳定性好，屏蔽效果优良等优势已经被应用于电磁屏蔽等诸多领域[7]。导电涂料中的树脂常使用丙烯酸树脂和聚氨酯[1,8,9],其中以镍-丙烯酸树脂体系最为常用[8,10]。目前，水溶型导电涂料在使用过程中对人体和环境造成的破坏较小。随国际上对环境保护和节约资源的呼声日益高涨，发展水溶型导电涂料已是大势所趋。

本文在高黏度的丙烯酸树脂中，加入分散剂、消泡剂、增稠剂和镍粉等，制备出水溶型防腐导电涂料。考察 Ni 含量对导电涂层导电性能的影响；并通过电化学阻抗技术研究导电涂层在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的耐蚀性能，为船舶涂料在海水中的应用提供参考依据。

2 实验方法

2.1 涂层制备

工作电极的非工作表面用环氧树脂封装。实验前，用水磨砂纸逐级打磨，绒布抛光，去离子水冲洗；然后再经丙酮擦洗和去离子水冲洗后，在干燥器中晾干备用。

将 45.0%(质量分数)丙烯酸树脂、5.0%乙二醇丁醚、8.5%硫酸钡、8.5%锶铬黄、3.0%黑色浆、0.4%铵盐类分散剂、0.4%聚硅氧烷类消泡剂、0.5%聚氨酯类增稠剂、0.4%非离子或阴离子型润湿剂、1.6%醇胺类 pH 值调节剂、0.5%其他特殊助剂和 26.2%去离子水混合均匀，再添加不同量的镍粉（250 目），制得镍粉占涂料体系分别为 10%(质量分数)、20%、30%和 40%的导电防腐涂料。

用搅拌机以 4 000 r/min 搅拌约 30 min。镍粉分散越均匀，涂料的导电性就越好。搅拌时加入玻璃珠，控制镍粉浆料的细度在 20 μm 以下，结束后用过滤网布把玻璃珠过滤出来。

通过浸涂工艺把涂料均匀涂覆到电极表面，在自然条件下晾晒 10min，然后放入 50℃烘箱中烘干 30min，最后放入 80℃烘箱中烘干 2h。

腐蚀实验电解液为 3.5%(质量分数)NaCl 溶液(由去离子水和分析纯无水 NaCl 配制而成)。

2. 2 性能表征

采用 VICTOR VC830L 型数字万用表测量导电涂层的表面接触电阻。将两面涂导电涂料的 5cm×2.5cm 20#碳钢片两两十字交叉，上下自然放置接触，接触面积 S 为 2.5cm × 2.5cm，用精度为 0.01 Ω 的数字万用

表测出平均接触电阻(系双面)R，每面电阻为 $R/2$，计算单位面积接触电阻为 $R/(2S)$。

电化学实验采用三电极体系，工作电极为 20#碳钢，辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE)。电化学测量使用 2273 型电化学工作站。电化学阻抗谱测量频率范围为 5×10^{-2}~10^{5}Hz，交流激励信号峰值为 5mV；极化曲线扫描速率为 1mV/s，扫描电位为-0.9 ~ -0.3V。本文所示电位均相对于 SCE，所有实验均在室温下测试。

采用 SU-1500 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂覆导电涂料后 20#碳钢电极样品表面形貌，加速电压为 15kV。

3 结果与讨论

3.1 表面接触电阻

经涂料保护的接地极通过涂层与腐蚀介质接触，其导电性能通过表面接触电阻来表征。图 1 为导电涂层的表面接触电阻率与镍粉含量的关系。

可以看出，当镍粉填充量很小(＜10%)时，涂层的表面接触电阻很大，涂层几乎处于绝缘状态。这是因为镍粉填充量较小时，导电填料粒子相互独立分布，很难形成导电网络结构。当镍粉填充量为 10%时，涂层的电阻率为 0.225Ω/ cm^2；当镍粉填充量增大到 15%时，涂层的表面电阻率减小很多；然后随着镍粉含量的进一步增大，表面电阻率下降幅度逐渐减缓。研究[10]表明，添加型导电聚合物的导电原理主要由“渗流作用”和“隧道效应”两种机制来控制。

量子力学的“隧道效应”认为，当两导电粒子之间的非导电层间距离很小时(≤10nm)，在电场作用下，电子可以越过势垒进行流动。

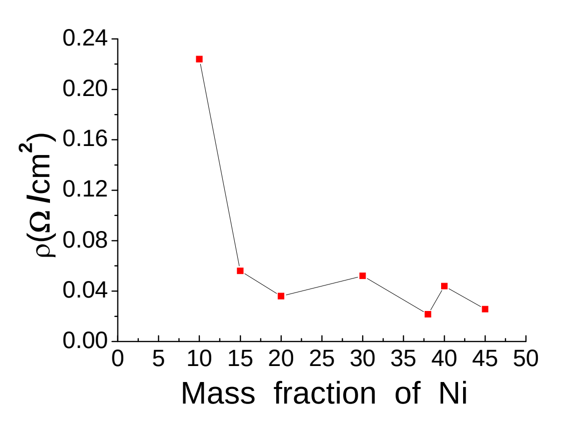


图 1 导电涂层的表面接触电阻率与镍粉含量的关系

Fig.1 Relationship between the surface contact resistivity of the conductive coating and the mass fraction of nickel

渗流作用理论[11,12]认为出现这一现象是由于随着镍粉填充量的增大，镍粉粒子形成导电网络结构的几率越来越大，粒子的间隙越来越小，这时再加入少量填料就可以把原来间距不算很大、又不连续的网络结构桥接起来，网络结构得以沟通，使涂层的导电性能急剧增强。超过渗透阈值(以镍粉填充量的特征值表示)后，新加入的导电填料粒子主要参与已经形成的网络结构，对形成新的导电通道的贡献明显减小[12]。因此，当镍粉填充量大于 15%以后，涂层的表面电阻率的减小较为平缓。

3.2 涂层体系的阻抗谱特征

有机涂层通常被认为是一种隔绝层，通过阻止或者减缓腐蚀介质渗入到基底金属与涂层的界面来达到保护基底金属免受腐蚀的目的。

本工作制备了镍粉填充量分别为 10%，20%，30%和 40%的丙烯酸树脂涂料，把涂料涂覆在电极上，烘干，然后浸泡在 3.5%的 NaCl 溶液中。图 2 给出了不同涂层在 NaCl 溶液中浸泡 2，16，36d 后的 Bode

图。

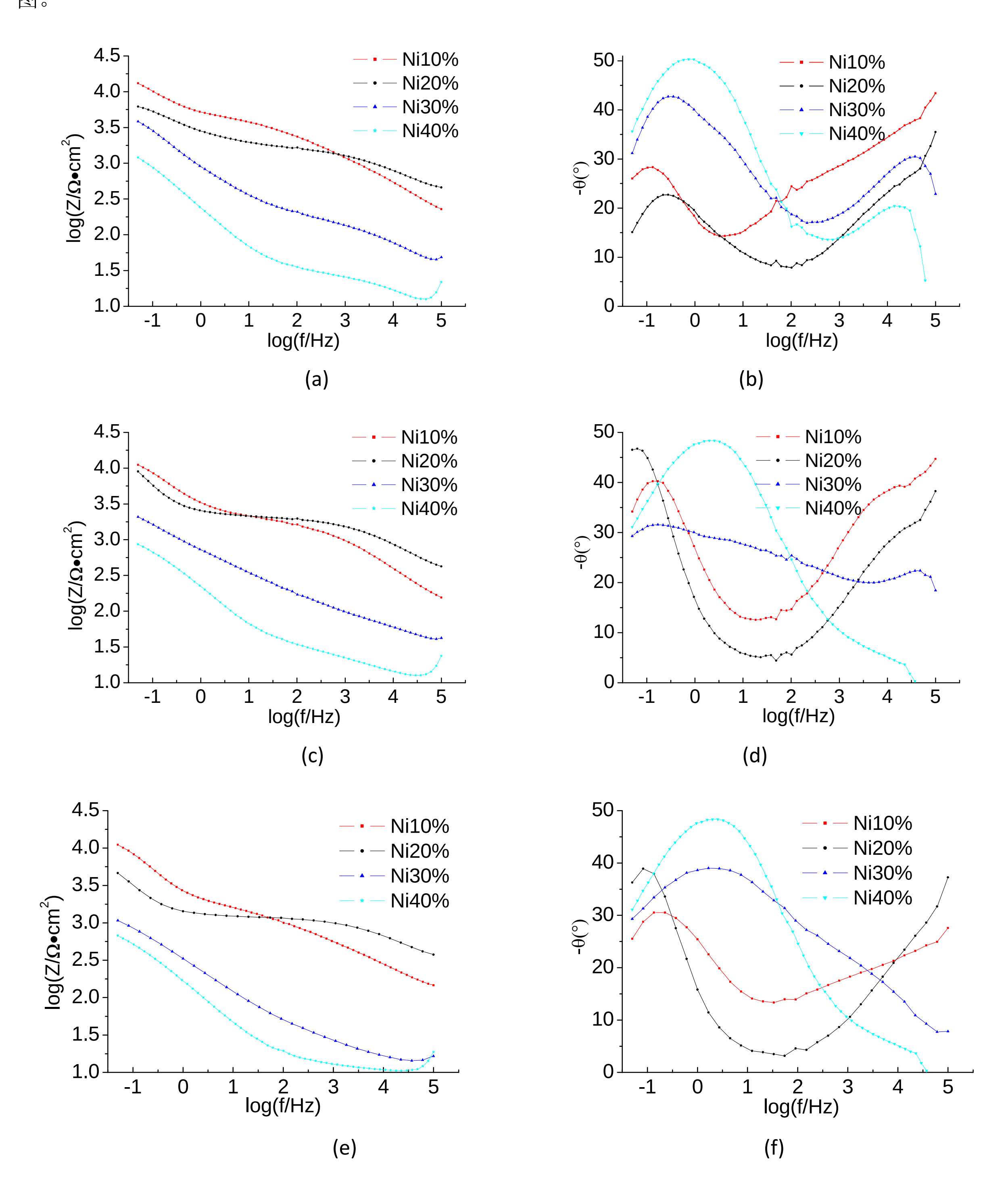


图 2 不同 Ni 含量涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 2，16，36d 后的 Bode 图

Fig.2 Bode plots (a, c, e) and phase diagram (b, d, f) of the different coatings after immersed in 3.5%NaCl solution for 2d (a, b), 16d (c, d) and 36 d (e, f)

从图中可以观察到，随浸泡时间的延长，不同涂层的容抗弧半径逐渐减小；镍粉填充量越大，容抗弧半径越小，说明涂层的耐蚀性能越差。涂层的固化过程为失水固化，涂层内部的水分会通过涂层中的微孔散失，因此在固化后的涂层中也就存在了微孔。从涂层的结构看，镍粉的填充量越大，丙烯酸树脂的相对

含量越小。丙烯酸树脂在镍粉间起粘结作用，形成一个有机层。由于有机层很薄，故电解质溶液很容易渗入涂层，导致涂层中形成更多的离子通道，使涂层电阻下降，引起被保护基体的局部腐蚀。

镍粉填充量为 10%和 20%的涂层，在所有浸泡时间内测得的阻抗谱都呈现两个容抗弧的特征，含有两个时间常数。说明作为腐蚀液的 NaCl 溶液已经渗透到了涂层和基体金属界面的位置，金属基体开始发生腐蚀，并且在界面处形成了腐蚀微电池，因此除了涂层表面的电极反应外还有涂层与界面处的电极反应发生[13]。

在全频段， Ni 含量为 10%和 20%的涂层的阻抗明显高于 Ni 含量为 30%的涂层，Ni 含量为 30%的涂层的阻抗明显高于 40%的。

在高频区域(10^5Hz 附近)，随镍粉填充量的增大，涂层的相位角依次下降，说明在相同的浸泡周期里，腐蚀介质更易深入镍粉填充量比较高的涂层内部，从而加速涂层失效[14]。这也说明镍粉填充量越大，涂层的耐蚀性越差[15]。

一般地，可以用频率 f=0.05Hz 时的阻抗膜值$|Z|_{0.05}$相对地比较不同涂层的耐蚀性能的优劣，$|Z|_{0.05}$值越大，涂层的耐蚀性能越好[16]。

图 3 为不同镍粉含量涂层的$|Z|_{0.05}$随浸泡时间的变化。

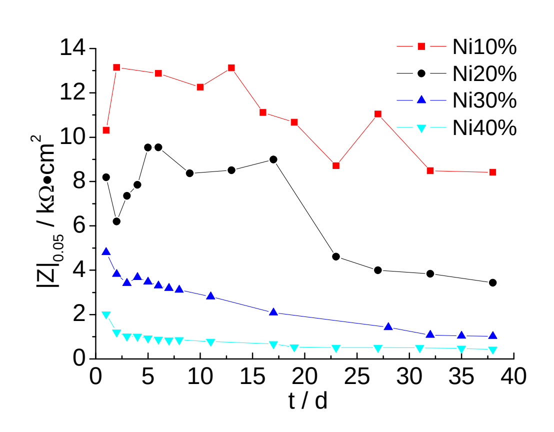


图 3 不同 Ni 含量涂层的$|Z|_{0.05}$随浸泡时间的变化

Fig.3 Varieties of $|Z|_{0.05}$ of different coatings increasing with immersed time

从图 3 可以看出，镍粉填充量越高，涂层的$|Z|_{0.05}$值越小。随着浸泡时间的增加，镍粉填充量为 10%的涂层在 NaCl 溶液中的$|Z|_{0.05}$值约在 13kΩ·cm^{2}维持 15d 后，逐渐减小至约 9 kΩ·cm^2；镍粉填充量为 20%的涂层在 NaCl 溶液中的$|Z|_{0.05}$在浸泡 5d 时达到最大值，在较高$|Z|_{0.05}$值（约 9 kΩ·cm^2）维持 15d 后，此涂层的$|Z|_{0.05}$值逐渐减小至约 4 kΩ·cm^2；镍粉填充量为 30%涂层的$|Z|_{0.05}$从最大值约 5 kΩ·cm^{2}逐渐减小至约 1 kΩ·cm^2；镍粉填充量为 40%涂层的$|Z|_{0.05}$值从最大值约 2 kΩ·cm^{2}逐渐减小至 1 kΩ·cm^{2}以下。图 3 表明，在 NaCl 溶液中，随镍粉填充量的增大，涂层耐蚀性降低[17]。

3.3 Tafel 极化曲线

通过电化学极化曲线，研究了镍含量分别为 10%，20%，30%和 40%的导电涂层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为，如图 4 所示。由极化曲线的 Tafel 区外推，得到的拟合数据如表 1 所示。从图 4 可以看出，随镍粉填充量增大，腐蚀电位变化轻微，然而腐蚀电流明显增大。这是由于随镍粉填充量的增大，电解质溶液更容易渗入涂层内部，导致形成更多的离子通道，腐蚀反应更容易进行，腐蚀速率增大，涂层的耐蚀性降低[18]。这与使用 EIS 法得出的结论一致。

3.4 SEM 分析

涂层电极在浸泡入溶液中之前，采用 SEM 观察其表面形貌，可见金属镍粉大部分趋于均匀地分散在整个涂层中；还有少量镍粉趋于分布在涂层中靠近基体金属一侧。大部分金属镍粉均匀地分散在整个涂层中，这表明采用的固化工艺较合理，选择的固化速率也较合理，与预期相符。少量镍粉分布在涂层中靠近基体

金属一侧，这可能是均匀分散在涂料中的镍粉，涂覆到碳钢基体表面上后，平放在烘箱中固化的过程中，由于重力作用，使金属镍粉向涂层/基体金属界面迁移；靠近基体金属一侧的镍粉含量越多，与溶液直接接触的涂层表面的镍粉含量相对减少，这导致涂层的导电性略微下降，应尽量避免这种情况的发生。

浸泡一段时间后将导电涂层电极取出，采用 SEM 观察其表面形貌。经过长时间浸泡，腐蚀介质通过渗透扩散浸入到涂层和碳钢的界面，并在界面区发生腐蚀反应，涂层表面出现了少量的可见裂缝，镍粉填充量越大，涂层出现的裂缝越宽，涂层的防护性能大大降低。图 5 分别为 Ni 含量为 10%，20%，30% 和 40%的涂层浸泡 40d 后的 SEM 像。可以看出， Ni 含量为 10%的涂层有微小的裂缝；Ni 含量为 20%的涂层有较窄的裂缝，而 Ni 含量为 30%的涂层的裂缝较多；Ni 含量为 40%的涂层表面出现了比较宽的裂缝，锈蚀较严重。这表明，镍粉填充量越大，涂层的耐蚀性越差。这与使用电化学方法得出的结论一致。

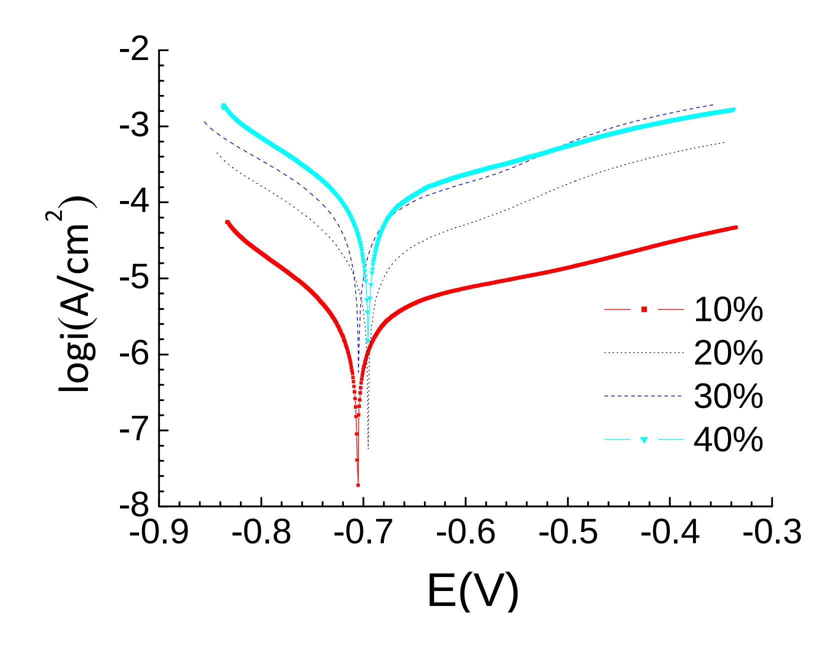


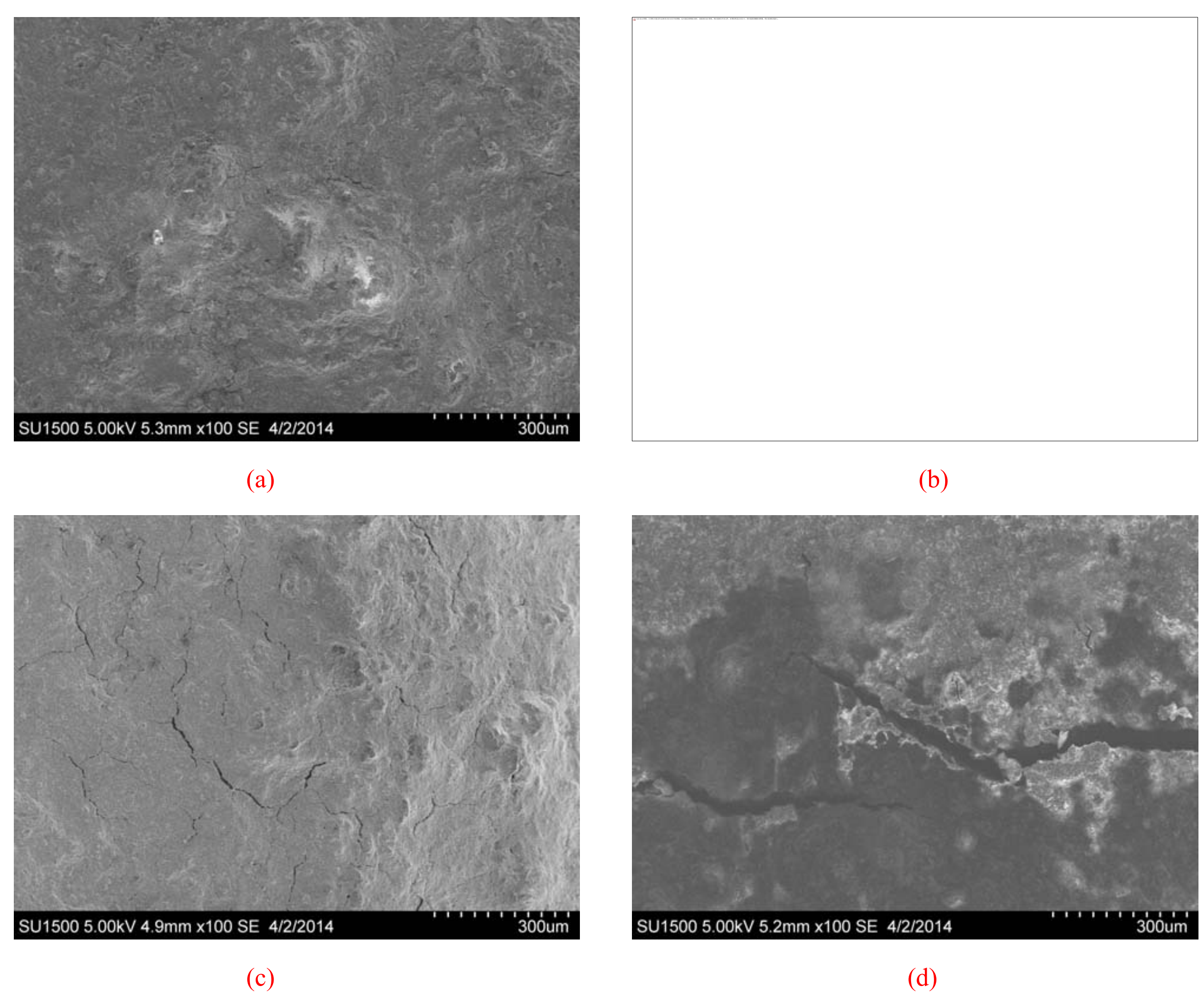
图 4 不同 Ni 含量涂层的极化曲线

Fig. 4 Tafel potentiodynamic polarization of different coatings

表 1 不同 Ni 含量涂层在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线拟合结果

Table 1 Tafel results of coatings with different content of Ni in 3.5% NaCl solution

Mass fraction of Ni	E / V	I_{corr} / μA·cm^{-2}
10	-0. 706	55. 56
20	-0. 688	86. 5
30	-0.7	101.6
40	-0.69	158.5



(a) (b)

(c) (d)

图 5 不同 Ni 含量涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 40d 后表面的 SEM 像

Fig.5 SEM images of coatings with 10% (a), 20% (b), 30% (c) and 40% (d) Ni after immersed in 3.5% NaCl solution for 40 d

4 结论

在以丙烯酸树脂为主剂的涂料中加入不同含量的镍粉，制备出导电防腐涂层。镍粉填充质量越大，涂料的导电性越好；但是随着镍粉填充质量的增大，涂料的耐蚀性逐渐变差。综合考虑涂层的导电性和防腐性能，镍粉填充量约为 20%时，既有较好的导电性能，又表现出优良的防腐性能。

参考文献

[1] YANG D W, ZHU Z P, LI J L. Prevent earthed network corrosion with combined conducting[J]. Insulators and Surge Arresters, 2005(1): 44

[2] TANSUG G, TUKEN T, OZYILMA Z et al. Mild steel protection with epoxy top coated polypyrrole and polyaniline in 3. 5% NaCl[J]. Current Applied Physics, 2007, 7(4): 440

[3] SPRINK G M, DONINIS A J, WALLACE G G. Electro active conducting polymers for corrosion control part 2. Ferrous metals[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6(2): 85

[4] YU F B, CHEN Y. Preparation of conductive coating with silver-plated copper powder and its properties[J]. Electroplating and Finishing, 2012, 31(9): 63~65.

(余凤斌, 陈莹. 镀银铜粉导电涂料的制备及性能[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(9): 63)

[5] LIANG Y C, DU C P, WANG W, et al. Research Status of Conducting Paint and Its Application[J]. Guangdong Electric Power, 2012, 25(3): 1~5. 梁永纯, (杜春苹, 王伟, 等. 导电涂料的研究现状及其应用[J]. 广东电力, 2012, 25(3): 1)

[6] XU X R, LUO X J, et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance[J]. Materials Letters, 2003, 57(24, 25): 3987

[7] LI Z N, DONG X L, WANG W N. Oxidation Resistance of Ultrafine Cu-Ag Bbimetallic Powders[J]. Journal of Sichuan University(Natural Science Edition), 2005, 42(2): 220~223.

(李哲男, 董星龙, 王威娜. 铜系导电涂料纳米铜粉抗氧化问题的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2005, 42(2): 220)

[8] WANG H Q. Development of Solderable Low Temperature Curing Conductive Ink[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(16): 4676

(王怀群. 电子焊接用低温硬化型导电涂料的开发[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(16): 4676)

[9] LIU H Q, TIAN Y L, MAO Q J, et al. Study on microwave reflective property of Ni-based conductive coating[J]. Electroplating and Finishing, 2011, 30(4): 71

(刘海清, 田英良, 毛倩瑾, 等. 镍基导电涂料微波反射性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(4): 71)

[10] ZHANG S, PAN X Y, LI Y, et al. Study on the conductivity and shielding effectiveness of water Ni-based electromagnetic shielding coatings[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(3): 62

(张松, 潘晓艳, 李永, 等. 水性镍系电磁屏蔽涂料导电与屏蔽效能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(3): 62)

[11] KAMARAJ K, KARPAKAM V, AZIM S S, SATHIYANARAYANAN S. Electropolymerised polyaniline films as effective replacement of carcinogenic chromate treatments for corrosion protection of aluminium alloys[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(6), 536-542.

[12] LIN J, LIU L M, Li C J. Electric Conductivity of Carbon Black-Alkyd Resin Paint[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1997, 24(3): 85

(林静, 刘丽敏, 李长江. 炭黑~醇酸树脂系导电涂料的导电性能[J]. 北京化工大学学报, 1997, 24(3): 85)

[13] XIE D M, TONG S P, HU J M, et al. Study of the electrochemical behaviors of the zinc-rich paints based multilayer organic coatings in NaCl solution[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(7), 749

(谢德明, 童少平, 胡吉明, 等. 多道富锌基涂层在 NaCl 溶液中的电化学行为研究[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 749)

[14] LIU J, LI X B, WANG J. EIS Characteristic of Organic Coating with Artificial Defects in Simulated Deep-sea Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(4): 333

(刘杰, 李相波, 王佳. 在模拟深海高压环境中人工破损涂层的电化学阻抗谱响应特征[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 333)

[15] AMIR H. NAVAR C A, MEHRNAZ J, FARIBA K. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2): 347~353.

[16] GE H H, ZHOU G D, LIAO Q Q, et al. A Study of anti-corrosion behavior of octadecylamine-treated iron samples[J]. Applied Surface Science, 2000, 156(1/4): 39-46.

[11] TIENTONG J, AHMAD Y H, NAR M, et al. Improved mechanical and corrosion properties of nickel composite coatings by incorporation of layered silicates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 145(1-2): 44~50.

[18] RADHAKRISHNAN S, SIJU C R, MAHANTA D, et al. Conducting polyaniline-nano-TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(3): 1249~1254.

作者简介：张心华，男，硕士研究生，研究方向为金属腐蚀与防护，电力接地网用防腐导电涂料。

通讯作者：廖强强，男，博士，教授，从事电力能源转化与储存、电力设备腐蚀与防护等研究，

E-mail: liaoqq1971@aliyun.com。

基金项目：上海市科委项目(14DZ2261000) 国家电网公司科技项目(5226SX13044J)。

作者简介：

通讯作者：廖强强，男，教授，从事电力能源转化与储存、电力设备腐蚀与防护等研究，E-mail: liaoqq1971@aliyun.com。